

都市河川流域における溶解性鉄の挙動

山下洋正* 岡本誠一郎**

1. はじめに

近年、流域での開発により溶解性の鉄（フミン鉄）等の必須元素の河川への供給が減少して、河川や海の生態系に影響を及ぼしているとの報告¹⁾²⁾が見られる。森林の減少により、森林土壌の流出水に由来する溶解性鉄が減少しているとの考えもある。都市化した流域では、都市の雨天時流出水や都市排水（下水処理水等）が必須元素の挙動に大きな影響を与えている可能性があるため、その影響を明らかにすることが求められている。

このため、都市の雨天時流出水・排水由来の必須元素の挙動の解明を目標として、溶解性の鉄の化学種分析法の検討を行うとともに、関東地方の都市河川の流域において都市の雨天時流出水の水質を調査した。

2. 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質は、溶解性の鉄とした。溶解性の定義は、5種Cろ紙（公称孔径 $1\mu\text{m}$ ）を通過するものとした。

溶解性の鉄は、表流水中では主にフミン物質等の有機物と錯体を形成してコロイド状で存在すると考えられているが³⁾、フミン物質は不定形の高分子物質であり分子量も一定ではないため、溶解性鉄と結合している有機物の分子量その他の特性および生物利用性との関連性については知見が少ない。そこで、これらの不明点を明らかにし、都市の雨天時流出水中の溶解性鉄の化学種（フミン物質等との結合状態）を考慮した挙動を把握するために調査を行った。

2.2 化学種分析法の開発

水試料中の溶解性鉄の化学種分析法を開発するため、次のとおり検討を行った。

フミン標準物質、下水処理水試料、都市雨天時流出水試料および河川水試料について、ゲル浸透

クロマトグラフィー（GPC）を行い、示差屈折率検出器（RI）および紫外分光検出器（UV）により測定するとともに、分子量分画した試料を所定の間隔で分取した（写真-1）。その鉄濃度を誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）により測定した。

ここでは、GPC分子量分画により、溶解性鉄が結合している有機物の分子量サイズによって分離を行い、溶解性物質の量に応じて屈折率が変化する原理による検出（RI）およびある種の有機物が紫外部に特徴的な吸光波長をもつ原理による検出（UV）を用いて、溶解性有機物の分布を把握したものである。GPCでは、分子量の小さい物質ほど、ゲルの隙間に入りやすく（いわば寄り道が多くなる）、流出に要する時間（保持時間）が増加する原理を利用して物質を分離している。



写真-1 GPCによる分子量分画装置

2.3 調査対象試料

調査対象試料は、河川水試料、下水処理水試料および都市雨天時流出水試料とした。

(1) 河川水試料

晴天時に、霞ヶ浦流域の山王川および園部川で1回採取を行った試料を用いた。

(2) 下水処理水試料

霞ヶ浦流域下水道霞ヶ浦浄化センターの流入下水を活性汚泥法プラントで処理した二次処理水を試料とした。

(3) 都市雨天時流出水試料

鶴見川および多摩川流域の3地点で都市雨天時流出水（雨天時における市街地全体の表面からの流出水）を採取した。降雨による増水が継続している間に1～3時間間隔で複数回の採取を行い、各地点で複数回の降雨に対して実施した。

3. 調査結果および考察

3.1 化学種の分析

GPC測定のカロマトグラムにおいて、RIとUVのピーク位置は概ね一致していたが、都市雨天時流出水、河川水、下水処理水等の試料種類毎にピーク位置は異なっていた。

UVカロマトグラムについては、常に明瞭な1本のピークが検出された。RIカロマトグラムについては、2本のピークが検出され、試料がフミン標準物質の場合は比較的明瞭なピークが得られたが、実試料では多くの場合にピークの乱れや広がりが見られた。ピーク形状の問題は、実試料に含まれるイオンの影響など様々な要因が考えられるが、完全に排除することは困難であった。以下に、試料毎の特徴を述べる。

3.1.1 下水処理水試料

下水処理水試料をGPCで1分間隔で分画した試料について、鉄濃度を分析した結果を図-1に示す。RIのピークが分子量20,000～23,000付近であったのに対して、鉄濃度のピークは5,900～8,300付近であったことから、RIおよびUVのカロマトグラムは、溶解性鉄と結合した有機物とは異なる物質を示しているものと考えられた。

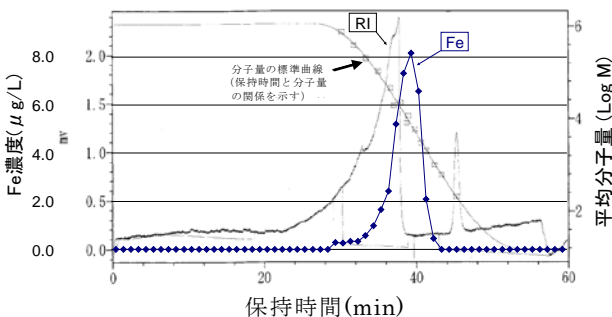


図-1 下水処理水試料のGPC分子量分画および鉄分析結果の例

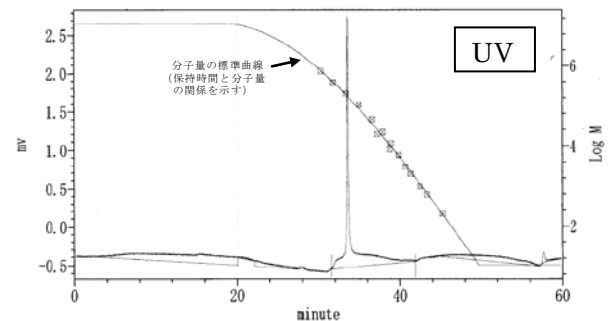
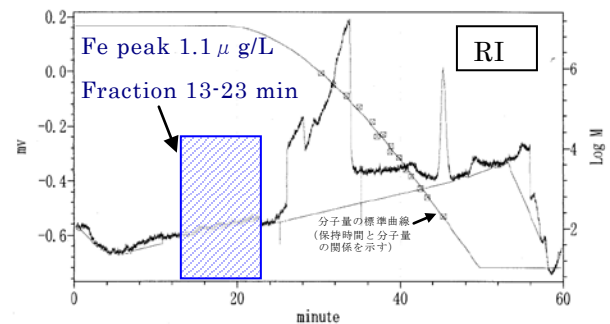
3.1.2 都市雨天時流出水試料

都市雨天時流出水試料では、多摩川流域で採取した試料の例を図-2に示したとおり、RIのクロ

マトグラムに2本のピークが見られた。また、しばしばピークの乱れや広がりなどが生じたが、都市雨天時流出水試料はRI検出での信号強度が低かったことが原因の一つと推測された。

一つめのピーク位置はUVのカロマトグラムのピーク位置とほとんど同じであった。RIおよびUVのカロマトグラムの形状は、採取地点毎に微妙に異なる特徴が見られ、同一の採取地点では異なる日時の試料でもほぼ同様のカロマトグラムが得られた。調査した3地点のピークの保持時間（retention time）および相当分子量は、32.0min(約404,000)、33.8min(約163,000)、30.8min(約639,000)であった。

従って採取地点が異なっても、いずれも分子量数十万程度の物質がピークとなっていることから、都市雨天時流出水という試料性状に共通する特徴と考えられた。都市雨天時流出水に溶解している物質の種類は都市や流域の特性に応じて微妙に異なっているが、ピークとして検出される主要な物質は共通しているものと推測された。



(「minute」は保持時間(min)、「mv」はピーク高さ(mv)、「Log M」は平均分子量の対数値を表す)

図-2 都市雨天時流出水試料のGPC分子量分画および鉄分析結果の例（多摩川流域の都市雨天時流出水）

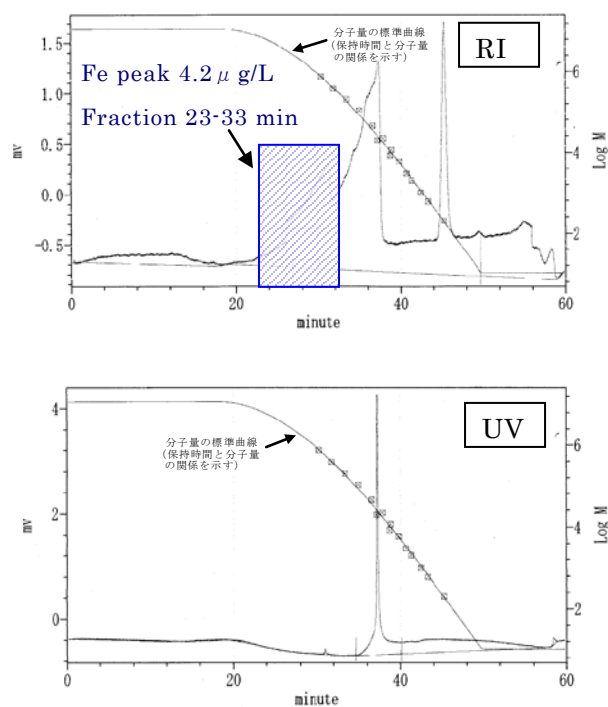
RIのピーク付近（30～33min）の鉄濃度を把握するために、10分間隔で13～23min、23～33min、33～43minの3分画を採取して鉄濃度を測

定した結果、鉄は13~23minの分画でのみ検出され、RIおよびUVのピーク位置に相当する23-33minの分画では検出されなかった。

従って、都市雨天時流出水中で溶解性鉄と結合している有機物は、RIでピークとして検出されている物質とは異なるものと考えられた。鉄が検出された分画の分子量は校正曲線の上限788,000以上であることから、都市雨天時流出水中の溶解性鉄は分子量が約80万以上の高分子の有機物に結合していると考えられた。

3.1.3 河川水試料

河川水試料では、園部川の例を図-3に示したとおり、RIのクロマトグラムにしばしばピーク形状の乱れが生じたが、都市雨天時流出水試料よりは明瞭なピーク形状であり、ピーク位置はUVのクロマトグラムとほとんど同じであった。



(「minute」は保持時間(min)、「mv」はピーク高さ(mv)、「Log M」は平均分子量の対数値を表す)

図-3 河川水試料のGPC分子量分画および鉄分析結果の例(園部川)

山王川および園部川の2地点のピークの保持時間 (retention time) および相当分子量は、39.7min(約6,000)、37.4min(約25,000)であった。

従って、河川水試料では分子量数千~数万程度の物質がピークとなっており、都市雨天時流出水試料とは性状が異なるものと考えられた。

RIのピーク付近 (30~33min) の鉄濃度を把握するために、10分間隔で13~23min、23-33min、33-43minの3分画を採取して鉄濃度を測定した結果、鉄は23~33minの分画で最も高濃度で検出され、33~43minの分画でも一部検出された。従って、RIのピーク位置よりも高分子量側で鉄濃度のピークが存在するものと考えられた。

3.1.4 考察

上述の3.1.1~3.1.3の結果より、下水処理水、都市雨天時流出水および河川水試料をゲル浸透クロマトグラフィーで分画した場合に、溶解性鉄はそれぞれ異なった分子量の分画においてピーク濃度が検出されることが分かった。

溶解性鉄が結合していると考えられる有機物が最も多い分子量範囲は、都市雨天時流出水中で約80万以上であり、河川水中では約20万以上、下水処理水中では数千程度であった。鉄濃度のピーク位置は、RIおよびUVのクロマトグラムのピーク位置とほとんどの場合異なっており、フミン標準物質試料においてのみ両者がほぼ一致していた。

従って、都市雨天時流出水、河川水および下水処理水中には、様々な分子量の有機物が混在しており、UVおよびRIのピークが必ずしも有機物分布を示しているとは言えないが、溶解性鉄と結合している有機物は特有の分子量範囲にピークを有していると考えられた。

3.2 都市雨天時流出水中の濃度について

多摩川および鶴見川流域の都市雨天時流出水採取地点3箇所およびそれぞれ近傍の河川地点の溶解性鉄濃度の平均および標準偏差ならびに範囲は以下のとおりであった。

- (1)多摩川 1 : $60.5 \pm 42.3 \mu\text{g/L}$ (17.2~195)
報恩橋 : $50.8 \pm 25.3 \mu\text{g/L}$ (11.6~90.0)
- (2)多摩川 2 : $276 \pm 92.8 \mu\text{g/L}$ (193~505)
日野橋 : $14.5 \pm 3.8 \mu\text{g/L}$ (8.7~296)
(平均値・標準偏差は最大値296を除いた値)
- (3)鶴見川 : $66.9 \pm 15.7 \mu\text{g/L}$ (45.1~81.3)
亀の子橋 : $64.7 \pm 14.7 \mu\text{g/L}$ (33.8~89.2)

従って、都市雨天時流出水中の溶解性鉄濃度は、当該流域の河川水中の濃度と比較して、同等またはそれ以上であった。雨天時には懸濁態の物質が増加することから、完全に溶解性でなくとも5種Cのろ紙(孔径約1μm)によるろ過で溶解性と分類される1μm未満の大きさの有機物に結合し

た鉄が、都市雨天時流出水中に多く存在しており、雨天時に多く放流先河川へ輸送されているものと考えられた。

4. まとめ

都市雨天時流出水・排水由来の必須元素の挙動の解明のため、溶解性の鉄の化学種分析法の検討を行うとともに、関東地方の都市河川の流域において都市雨天時流出水の水質を調査し、次の成果を得た。

溶解性鉄の化学種分析法として、ゲル浸透クロマトグラフィーで分画して誘導結合プラズマ質量分析を行う方法を採用した。都市雨天時流出水等の分析結果より、鉄が特定の分子量範囲の有機物に主として結合していることを把握し、化学種を考慮した挙動の解明につながる知見が得られた。

また、都市雨天時流出水中の溶解性鉄は、河川水中と同等またはそれ以上の濃度であったことから、鉄と結合した $1\mu\text{m}$ 未満の有機物が雨天時に多く放流先河川へ輸送されていると考えられ、水生生態系へ影響を及ぼす溶解性鉄の負荷量に関する知見が得られた。

今後は、都市雨天時流出水・排水の特性と溶解性鉄のピーク分子量範囲との関係性、溶解性鉄と結合している有機物の違いが生物利用性にもたらす変化について検討を進め、水生生態系への影響および対策の可能性の検討を行うことが必要と考

えている。

謝 辞

試料採取にご協力いただいた関係者に深謝する。

参考文献

- 1) Humborg et al.: Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure, *Nature*, Vol.386, No.27, pp.385-388, 1997
- 2) Matsunaga et al.: Riverine input of bioavailable iron supporting phytoplankton growth in Kesenuma Bay (Japan), *Water Research*, Vol.32, pp.3436-3442, 1998
- 3) Hutchins et al.: Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species, *Nature*, 400, pp.858-861, 1999

山下洋正*



独立行政法人土木研究所
つくば中央研究所材料地
盤研究グループリサイク
ルチーム 主任研究員
Hiromasa YAMASHITA

岡本誠一郎**



独立行政法人土木研究所
つくば中央研究所材料地
盤研究グループリサイク
ルチーム 上席研究員
Seiichirou OKAMOTO